

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-064765

(43)Date of publication of application : 06.03.1998

(51)Int.Cl. H01G 9/058

(21)Application number : 08-221551

(71)Applicant : ELNA CO LTD
ASAHI GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 22.08.1996

(72)Inventor : KAZUHARA MANABU
MORIMOTO TAKESHI
HIRATSUKA KAZUYA
KAWASATO TAKESHI
TSUSHIMA MANABU
KIMURA YOSHIKATSU
KOBAYASHI MASANAO

(54) METHOD OF MANUFACTURING ELECTRIC DOUBLE LAYER CAPACITOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a product having a sufficiently high energy density and permitting the quick charging-discharging by preparing a slurry contg. polyvinylidene fluoride and a water-soluble high molecular substance having a hydroxyl group.

SOLUTION: A slurry contg. a C material having a specific surface area of 1500m² or more and conductive material for giving conductivity is applied to a metal collector plate and dried to form polar electrodes to be a positive and negative electrodes, these electrodes are wound or laminated through separators and impregnated with a non-aqueous electrolytic liq. to form an element which is housed in a case to produce an electric double layer capacitor. The slurry contains polyvinylidene fluoride 0.1-5wt.% and a water-soluble high molecular substance having a hydroxyl group 0.05-5wt.% and this high molecular substance uses polyvinyl alcohol, cellulose deriv. etc.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-64765

(43) 公開日 平成10年(1998) 3月6日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 G 9/058			H 0 1 G 9/00	3 0 1 A

審査請求 未請求 請求項の数 3 . O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平8-221551

(22) 出願日 平成8年(1996) 8月22日

(71) 出願人 000103220
エルナー株式会社
神奈川県藤沢市辻堂新町2丁目2番1号

(71) 出願人 000000044
旭硝子株式会社
東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

(72) 発明者 数原 学
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地
旭硝子株式会社中央研究所内

(72) 発明者 森本 剛
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地
旭硝子株式会社中央研究所内

(74) 代理人 弁理士 泉名 謙治

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電気二重層キャパシタの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 高エネルギー密度で、低抵抗で、静電容量が大きく、かつ分極性電極層と集電体との密着力が強い電気二重層キャパシタを提供する。

【解決手段】 比表面積が $1500 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上の炭素材料と導電材とポリフッ化ビニリデンと水酸基を有する水溶性高分子物質とを含むスラリーを金属集電板上に塗布し乾燥して得た分極性電極を、セパレータを介して巻回又は積層して非水系電解液に含浸させて電気二重層キャパシタに用いる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】比表面積が 1500 m^2 以上の炭素材料と導電性を付与する導電材とを含むスラリーを金属集電板上に塗布し、乾燥することにより得られた分極性電極を正極及び負極とし、該正極と負極をセパレータを介して巻回又は積層して非水系電解液を含浸させた素子をケースに收容する電気二重層キャパシタの製造方法において、前記スラリーがポリフッ化ビニリデンと水酸基を有する水溶性高分子物質とを含むことを特徴とする電気二重層キャパシタの製造方法。

【請求項2】スラリーが、ポリフッ化ビニリデン及び水溶性高分子物質をそれぞれ0.1～5重量%及び0.05～5重量%含む請求項1記載の電気二重層キャパシタの製造方法。

【請求項3】水溶性高分子物質がポリビニルアルコールである請求項1又は2記載の電気二重層キャパシタの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は1F以上のパワー用途の低抵抗大容量電気二重層キャパシタの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来のパワー用低抵抗大容量電気二重層キャパシタは、集電体に活性炭粉末を主体とする薄膜状分極性電極を担持してなる対向する一対の電極をセパレータを介して巻回し、電解液を含浸させてケースに收容し、このケースの開口部を電解液が蒸発しないように封口ゴム又はフェノール樹脂板等からなる封口部材で封口して構成している。

【0003】また、特開平4-154106には、大電流大容量化を目的として、セパレータを介して電極を多数積層した素子が組み込まれた電気二重層キャパシタが提案されている。例えば、矩形に成形された分極性電極を正極及び負極とし、間にセパレータを配置して交互に多数積み重ねた素子を、正極と負極の端部に正極リード部材及び負極リード部材をかしめなどにより接続してアルミニウムケースに收容し、電解液を含浸させてアルミニウム上蓋で密閉している。

【0004】これらの電気二重層キャパシタを構成する電極は、従来、正極と負極のいずれもが大きな比表面積を有する炭素材料を主体として構成されていた。

【0005】これまで、炭素材料のスラリーを金属集電体に担持させるためのバインダとしては、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリビニルピロリドン、カルボキシメチルセルロース等が提案されている。このうち、特開平8-55761で提案されているように、ポリフッ化ビニリデンは皮膜形成能に優れる。しかし、いずれのバインダを用いても、集電体への強い密着力、低い直流抵抗、及び大きい静電容量を同時

に満足する分極性電極は見出されていない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】活性炭等の炭素材料を電極として用いた従来の電気二重層キャパシタでは、使用する溶媒と溶質の選択にもよるが、一素子あたりの通常の耐電圧が非水系電解液を用いた場合で約2.0～2.8Vである。より多くのエネルギーを急速に取り出せるように、さらにキャパシタの耐電圧を高め容量密度を大きくしてエネルギー密度を増大させること、及び内部抵抗の低減により出力密度を増大させることが望まれている。

【0007】従来、電気二重層キャパシタの容量を大きくするため、炭素材料としてより比表面積の大きな活性炭やポリアセンが用いられてきたが、活性炭やポリアセンの比表面積は約 $3000\text{ m}^2/\text{g}$ が限度であり、大比表面積の炭素材料を用いた電気二重層キャパシタの単位重量あたりの容量もほぼ限界に近付いている。

【0008】また、10A以上の大電流で充放電できる電気二重層キャパシタが、電気自動車、回生制動エネルギー貯蔵等の用途に有望とされているが、その実用化のためにエネルギー密度が充分に高く、かつ急速充放電ができ、電圧印加時の容量経時低下が少ない高信頼性の低抵抗電気二重層キャパシタの実現が望まれている。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は上記目的を達成すべくなされたものであり、比表面積 1500 m^2 以上の炭素材料と導電性を付与する導電材とを含むスラリーを金属集電板上に塗布し、乾燥することにより得られた分極性電極を正極及び負極とし、該正極と負極をセパレータを介して巻回又は積層して非水系電解液を含浸させた素子をケースに收容する電気二重層キャパシタの製造方法において、前記スラリーがポリフッ化ビニリデンと水酸基を有する水溶性高分子物質とを含むことを特徴とする電気二重層キャパシタの製造方法を提供する。

【0010】本発明では、電気二重層キャパシタの耐電圧を高めるため、電解液の溶媒には非水系溶媒が使用される。プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメトキシエタン、ブチレンカーボネート、スルホラン、メチルスルホラン、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネートから選ばれる1種以上からなる溶媒が、化学的及び電気化学的な安定性、電気伝導度及び低温特性の点で好ましい。

【0011】電解質としては、 $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{N}^+$ 、 $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{P}^+$ （ただし、 $\text{R}^1\sim\text{R}^4$ はそれぞれ炭素数1～5のアルキル基であり、同じでも異なってもよい。）等の第4級オニウムカチオンと、 BF_4^- 、 $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$ 、 PF_6^- 、 ClO_4^- 等のアニオンとを組み合わせた塩を用い、上記の非水系溶媒に溶解させた低水分である電解液を使用することが好ましい。具体的には $(\text{C}_2\text{H}_5)_3(\text{CH}_3)\text{NBF}_4$ 、 $(\text{C}_2\text{H}$

5) 4NBF_4 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3(\text{CH}_3)\text{PBF}_4$ 等が挙げられる。

【0012】本発明における分極性電極は、比表面積が $1500\text{m}^2/\text{g}$ 以上の炭素材料、導電性を付与する導電材、結合材、水酸基を有する水溶性高分子物質、及び金属集電板で構成される。この分極性電極は例えば以下の方法で形成できる。すなわち、活性炭粉末、カーボンブラック、ポリフッ化ビニリデン、水溶性高分子物質を溶媒と混合してスラリーとし、金属集電板に塗布又は浸漬し、乾燥し、必要に応じてプレスし、集電体と一体化した分極性電極を得る。

【0013】本発明でスラリーに含まれるポリフッ化ビニリデンは、皮膜形成能に優れるため、主に結合材として機能する。他に結合材として機能するものとして、カルボキシメチルセルロース類又はそのアルカリ金属塩、ポリビニルピロリドン、ポリイミド、又はポリテトラフルオロエチレン等を併用することもできる。

【0014】スラリーの溶媒としては、ポリフッ化ビニリデンを溶解するか又は均一に分散するものが好ましく、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、酢酸エチル、酢酸メチル、フタル酸ジメチル、エタノール、メタノール、ブタノール、水等が適宜選択される。

【0015】ポリフッ化ビニリデンのスラリー中の濃度は、0.1～5重量%が好ましい。0.1重量%未満であると、分極性電極層の強度が低下し、また集電体との密着力が低下するので好ましくない。5重量%超であると、スラリーの粘度が高くなりすぎて所望の分極性電極層を形成するのが困難になったり、分極性電極の直流抵抗が高くなるので好ましくない。より好ましくは0.3～2重量%である。

【0016】本発明では、金属集電板上に分極性電極層を形成させるスラリーに水酸基を有する水溶性高分子物質を添加することにより、金属集電板と分極性電極層の密着性が良く、抵抗が低くかつ静電容量が大きい分極性電極が得られる。

【0017】この効果の理由は明らかではないが、水酸基を有する水溶性高分子物質を添加することにより、炭素材料微粉末と導電材微粉末のスラリー中での分散性が向上し、高比表面積の炭素材料微粉末の周囲を導電材微粉末が均一に被覆することにより、分極性電極層と金属集電体の密着性を強化し、抵抗を低減できたものと思われる。

【0018】導電材の粒径は、比表面積 $1500\text{m}^2/\text{g}$ 以上の炭素材料の平均粒径より小さくすると分極性電極の直流抵抗を効果的に低減できる。好ましくは該炭素材料の平均粒径の5分の1以下の平均粒径を有する導電材粉末が採用される。具体的には、例えば平均粒径 $1\mu\text{m}$ 以下の導電材微粉末が採用される。

【0019】本発明では、ポリフッ化ビニリデンが結合

材としての機能を有するので、金属集電板上に電極層を形成した後、水酸基を有する水溶性高分子物質が加熱により変質しても分極性電極層と金属集電体の密着性、抵抗、静電容量等の特性は変わらない。したがって、水酸基を有する水溶性高分子物質は高温で安定でなくてもよい。

【0020】水酸基を有する水溶性高分子物質は、分子内に他の官能基があってもよいが、カルボン酸、アンモニウム等のイオン解離性の官能基は少ないほうがスラリーの粘性が高くなり固形分濃度の高いスラリーを得やすいので好ましい。例えば、ポリビニルアルコール、セルロース誘導体等が好ましい。なかでもポリビニルアルコールが安価で高純度のものを得やすく特性向上効果が大きいので特に好ましい。

【0021】水酸基を有する水溶性高分子物質の分子量は、スラリーへの溶解性とスラリーの粘度上昇をきたさないことを考慮して適宜選ばれ、例えば平均分子量で2000～100000が好ましい。また、水酸基を有する水溶性高分子物質のスラリー中の濃度は0.05～5重量%が好ましい。0.05重量%未満であると抵抗低減及び密着力向上効果が少なくなる。5重量%超であるとスラリーの粘度が高まり、塗膜を均一に形成しにくくなり、また抵抗の低減効果が少なくなるので好ましくない。特に好ましくは0.2～1.0重量%である。

【0022】本発明では、静電容量を大きくするために比表面積が $1500\text{m}^2/\text{g}$ 以上の炭素材料を使用する。静電容量が大きいかつ低抵抗の電気二重層キャパシタを得るためには、比表面積が $1500\sim3000\text{m}^2/\text{g}$ であり、かつ平均粒子径が $30\mu\text{m}$ 以下の炭素材料を使用することがより好ましい。

【0023】比表面積が 1500m^2 以上の炭素材料としては、やしがら系活性炭、フェノール系活性炭、石油コークス系活性炭、ポリアセン等が挙げられる。大きな静電容量を得られる点で、フェノール系活性炭、石油コークス系活性炭、ポリアセンの使用が好ましい。炭素材料の賦活処理法としては、水蒸気賦活処理法、熔融KOH賦活処理等がある。より大きな静電容量を得られる点で熔融KOH賦活処理法が好ましい。

【0024】導電性を付与する導電材としては、カーボンブラック、天然黒鉛、人造黒鉛、金属ファイバ、酸化チタン、酸化ルテニウム等を使用でき、少量でも効果の大きい、カーボンブラックの一種であるケッチェンブラック又はアセチレンブラックの使用が好ましい。分極性電極中の導電材の配合量は、炭素材料との合量中5～40重量%とするのが好ましい。5重量%未満であると導電性を付与する効果が不充分であり、40重量%超であると高比表面積の炭素材料の量が減るため静電容量が小さくなり好ましくない。より好ましくは10～30重量%とする。

【0025】本発明に使用する正極用の金属集電板の材

質は、アルミニウム又はステンレス316Lが耐食性が高く好ましい。特にアルミニウムは軽く、電気抵抗も低いので好ましい。集電板の形状は、箔状、エキスパンドメタル状、繊維焼結体シート状、板状金属発泡体等いずれも使用でき、20～100 μ mの箔状が巻回又は積層が容易であり比較的安価であるので好ましい。

【0026】負極用集電板の材質は、アルミニウム、ステンレス又はニッケルが使用でき、特にアルミニウムは軽く電気抵抗も低いので好ましい。金属箔を集電板に用いる場合、表面を化学的、電気化学的又は物理的方法により粗面化すると分極製電極層と金属集電体との密着性が向上し、抵抗も低くできるので特に好ましい。

【0027】本発明で使用するセパレータとしては、ガラス繊維マット、マニラ麻やクラフトからなるセルローズ紙、親水化多孔質ポリテトラフルオロエチレンフィルム、ポリプロピレン不織布等が挙げられる。

【0028】本発明で分極性電極を収容するケースの材質としては、アルミニウム、ステンレス、鉄又はその合金、合成樹脂等が使用できる。特にアルミニウムが軽量で強度が高いので好ましい。ケースの形状は有底円筒形又は有底角筒形が好ましい。

【0029】本発明ではあらかじめ加熱乾燥した箔状分極性電極をセパレータを介して巻回又は積層して素子となし、120～250℃で真空乾燥して素子の水分等の揮発分を除去した後、電解液を真空含浸させる。含浸に際し系を40～80℃に加温すると電解液の粘度が低下し、電解液が速やかに活性炭電極に含浸されるので好ましい。電解液は、素子をケースに収容した後真空含浸させても、素子をケースに収容する前に含浸させてしかる後にケースに収容してもよい。

【0030】

【実施例】以下、本発明を実施例（例1～4）及び比較例（例5～8）によって具体的に説明するが、本発明はこれらによって限定されない。

【0031】〔例1〕フェノール樹脂をKOH賦活処理した活性炭粉末（比表面積2200 m^2/g 、平均粒径10 μm ）76重量%、ケッチェンブラックEC14重量%、ポリフッ化ビニリデン10重量%からなる混合物にN-メチルピロリドンを追加して混合した固形分20重量%のスラリーに、5重量%の分子量22000のポリビニルアルコール水溶液を添加し混合した。スラリー中のポリフッ化ビニリデンの含量は1.8重量%、ポリビニルアルコールの含量は0.5重量%であった。

【0032】このスラリーをドクターブレードを用い、表面を粗面化した厚さ20 μm のアルミニウム箔に塗布し、180℃で乾燥して厚さ100 μm の分極性電極コイルを得た。

【0033】この分極性電極コイルから幅100mm、長さ4200mmの正極及び負極を作製し、それぞれに幅5mm、厚さ150 μm 、長さ50mmのアルミニウ

ムリードを4本ずつ接合し、マニラ麻製の厚さ50 μm のセパレータを介して巻回した。正極負極それぞれのアルミニウムリードを、円形のフェノール樹脂製の上蓋に取り付けられた正極端子と負極端子にリベットにより接合し、分極性電極と上蓋が一体化した素子を得た。

【0034】この素子を150℃、16時間真空乾燥し、揮発性不純分を除去した。その後に1.5mol/lの $(\text{C}_2\text{H}_5)_3(\text{CH}_3)\text{PBF}_4$ を溶解したプロピレンカーボネート電解液をこの素子に乾燥空気雰囲気下で35℃にて真空含浸した。次いで素子を高さ123mm、直径51mmのアルミニウムケースに収容し、上蓋の周囲をゴムリングを介してアルミニウムを折り曲げて封ロし、防爆弁を取り付けて定格電圧2.5Vの電気二重層キャパシタを作製した。この電気二重層キャパシタの静電容量は1700F、直流抵抗は3 $\text{m}\Omega$ であった。

【0035】〔例2〕フェノール樹脂をKOH賦活処理するかわりに水蒸気賦活処理した活性炭粉末（比表面積1800 m^2/g 、平均粒径8 μm ）を用い、分子量22000のかわりに15000のポリビニルアルコール水溶液を用いた他は例1と同様にしてスラリーを得た。スラリー中のポリフッ化ビニリデンの含量は1.68重量%、ポリビニルアルコールの含量は0.8重量%であった。

【0036】このスラリーをバーコーターを用い、表面を粗面化した厚さ30 μm のアルミニウム箔に塗布し、180℃で乾燥した後プレスして厚さ110 μm の分極性電極コイルを得た。この分極性電極コイルから幅27mm、長さ300mmの正極及び負極を作製し、それぞれにアルミニウムタブ端子を超音波接合し、親水化多孔質ポリテトラフルオロエチレン製の厚さ50 μm のセパレータを介して巻回した。

【0037】この素子を180℃、16時間真空乾燥し、揮発性不純分を除去した。その後に2mol/lの $(\text{C}_2\text{H}_5)_3(\text{CH}_3)\text{NBF}_4$ を溶解したプロピレンカーボネート電解液をこの素子に真空含浸した。次いで乾燥空気雰囲気下でこの素子のアルミニウムリード端子にブチルゴム製封口ゴムを挿入し、長さ35mm、直径18mmのアルミニウムケースに収容し、封口ゴム部をカールして封口せしめて定格電圧2.5Vの電気二重層キャパシタを作製した。静電容量は10F、直流抵抗は70 $\text{m}\Omega$ であった。

【0038】〔例3〕電解液の溶媒としてスルホラン/エチルメチルカーボネート（1：1）混合溶媒を用いた他は、例2と同様にして定格電圧3.0Vの電気二重層キャパシタを作製した。静電容量は10F、直流抵抗は120 $\text{m}\Omega$ であった。

【0039】〔例4〕フェノール樹脂を水蒸気賦活処理した活性炭粉末のかわりに、フェノール性水酸基を有する芳香族炭化水素化合物とアルデヒド類との縮合物の熱

処理物でありポリアセン骨格構造を有するポリアセン粉末（比表面積 $1800 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、粒径 $10 \mu\text{m}$ ）を用いた他は例 2 と同様にして定格電圧 2.5 V の円筒形リード線形電気二重層キャパシタを作製した。静電容量は 9 F、直流抵抗は $80 \text{ m}\Omega$ であった。

【0040】〔例 5〕ポリビニルアルコール水溶液をスラリーに添加しなかった他は例 1 と同様にして定格電圧 2.5 V の電気二重層キャパシタを作製した。静電容量は 1650 F、直流抵抗は $8 \text{ m}\Omega$ であった。

【0041】〔例 6〕ポリフッ化ビニリデンを用いながった他は例 2 と同様にしてスラリーを作製した。例 2 と同様に、表面を粗面化した厚さ $30 \mu\text{m}$ のアルミニウム箔に塗布し、 180°C で乾燥したところ、活性炭を主体とする分極性電極は集電体への密着力が弱いためにアルミニウム箔より剥離し、目的とする電極は得られなかった。

【0042】〔例 7〕ポリビニルアルコール水溶液をスラリーに添加しなかった他は例 3 と同様にして定格電圧 3.0 V の電気二重層キャパシタを作製した。静電容量は 9.5 F、直流抵抗は $250 \text{ m}\Omega$ であった。

【0043】〔例 8〕フェノール樹脂を水蒸気賦活処理した活性炭粉末（比表面積 $1800 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、平均粒径 $8 \mu\text{m}$ ）76 重量%、ケッチェンブラック EC14 重量%、分子量 15000 のポリビニルアルコール 10 重量% からなる混合物に水を添加して混合した固形分 15 重量% のスラリーを、バーコーターを用い、表面を粗面化した厚さ $30 \mu\text{m}$ のアルミニウム箔に塗布し、 180°C で乾燥した後プレスして厚さ $90 \mu\text{m}$ の分極性電極コイルを得た。集電体への分極性電極層の密着性は乏しく、取り扱い中に一部の電極層が集電体箔より剥離した。

【0044】この分極性電極コイルを用い、例 2 と同様にして定格電圧 2.5 V の電気二重層キャパシタを作製した。静電容量は 5 F、直流抵抗は $700 \text{ m}\Omega$ であった。

【0045】

【発明の効果】本発明によれば、耐電圧が特に 2.5 V 以上であるため高エネルギー密度であり、内部抵抗が小さく、静電容量が大きく、かつ分極性電極層と集電体との密着力が強い電気二重層キャパシタを得ることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 平塚 和也

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地
旭硝子株式会社中央研究所内

(72)発明者 河里 健

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地
旭硝子株式会社中央研究所内

(72)発明者 對馬 学

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地
旭硝子株式会社中央研究所内

(72)発明者 木村 好克

神奈川県藤沢市辻堂新町2丁目2番1号
エルナー株式会社内

(72)発明者 小林 真直

神奈川県藤沢市辻堂新町2丁目2番1号
エルナー株式会社内